

Title	ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE AND ACRYLIC ESTERS WITH ALKYLBORON HALIDES
Author(s)	間下, 健太郎
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39460">https://hdl.handle.net/11094/39460</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	間 下 健 太 郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学位記番号	第 1 2 5 6 7 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	ALTERNATING COPOLYMERIZATION OF ISOBUTYLENE AND ACRYLIC ESTERS WITH ALKYLBORON HALIDES (アルキルホウ素ハロゲン化物を用いたイソブチレンとアクリル酸エステルの交互共重合に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 蒲池 幹治  (副査) 教授 中村 晃 教授 森島洋太郎 助教授 原田 明

### 論 文 内 容 の 要 旨

イソブチレン (I B) は非極性, アクリル酸エステル (A E) は極性のモノマーであり, その交互共重合体の物性は大変興味深い但未だ知られていない。I B と A E の交互共重合体は通常のラジカル重合, カチオン重合およびアニオン重合等では得られず, アルキルアルミニウムハロゲン化物を用いた錯体交互共重合反応によってのみ得られる。しかし, アルキルアルミニウムハロゲン化物は触媒活性が低いという欠点を有する。著者はアルキルホウ素ハロゲン化物がアルキルアルミニウムハロゲン化物よりもはるかに高活性な触媒になることを見出した。

触媒としては, 少なくとも一つのアルキル基および少なくとも一つのハロゲン原子を有するアルキルホウ素ハロゲン化物が有効であった。共重合反応に及ぼす種々の因子の解析により, 触媒の Lewis 酸性が重合活性および共重合体連鎖の交互規則性に重要な影響を与えること, また, 触媒と A E のモル比および I B と A E のモル比も交互規則性に影響することを明らかにした。本共重合反応は錯体ラジカル機構で進み, 酸素の共触媒効果が顕著であり, メルカプタンは分子量調節効果を示した。アルキルホウ素ハロゲン化物はアルキルアルミニウムハロゲン化物に比べて種々の点で優れていることを実証した。共重合体連鎖の交互規則性は<sup>1</sup>H-NMR スペクトル解析等により証明された。

I B - A E 交互共重合体は対応する両ホモポリマーの物性からは予期されないユニークな物性を示した。ガラス転移温度, 熱分解温度, 引張強度等は対応する両ホモポリマーのそれらよりも高く, 耐加水分解性は対応するポリアクリル酸エステルのそれよりも優れていた。これらの現象は共重合体連鎖の交互規則性の特性に帰属した。

3 元共重合反応への拡張展開により新規共重合体を合成することに成功した。第 3 成分として不飽和アクリル酸エステルあるいは塩素置換ビニルモノマーを導入することにより, 架橋可能な共重合体を得た。それらの架橋物は耐油性, 耐水性等に優れていた。第 3 成分としてアクリル酸クロリドあるいは無水マレイン酸を導入することにより, 反応性に富む共重合体を合成することができた。これらの 3 元共重合体と官能基を有する化合物との高分子反応により, 種々の官能基を側鎖に有する共重合体に誘導した。

本研究の重要性は以下のように要約される。

1. I B - A E 交互共重合体を与える新規触媒, すなわち, アルキルホウ素ハロゲン化物を発見した。
2. 重合機構の解析により, 本反応は錯体ラジカル機構で進み, アルキルホウ素ハロゲン化物の役割を明らかにした。
3. いくつかの実験的手段により, 得られた共重合体の連鎖の交互規則性を証明した。
4. 対応する両ホモポリマーの物性からは予期できない, I B - A E 交互共重合体の特徴的な物性を明らかにした。

5. 3元共重合反応への拡張展開により新規共重合体を合成した。

- (1) ジェンまたは含ハロゲンモノマーの導入により、架橋可能な共重合体を合成し、その架橋物の特徴を明らかにした。
- (2) 反応性モノマーの導入および高分子反応により、種々の官能性共重合体を得た。

#### 論文審査の結果の要旨

ラジカル共重合では、二成分からなる高分子鎖が生成するが、その二成分の連鎖分布を精密に制御することは至難の技である。間下健太郎君は、ハロゲン化アルキルホウ素誘導体を添加すると、少量の添加でイソブチレンとアクリル酸エステルが交互に並んだ交互共重合体の合成に成功した。その原因を色々の観点から検討し、成長ラジカルとハロゲン化アルキルホウ素誘導体が錯体を形成し、その反応性の変化が交互共重合体をもたらすことを明かにした。本研究はラジカル重合の連鎖制御に新たな道を開いたものであり、内容、形式ともに博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。